

⑫ 公開特許公報(A) 平3-131501

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月5日

C 01 B 3/22
B 01 J 23/26
23/86
27/232
C 01 B 3/32

A 9041-4G
M 8017-4G
M 8017-4G
M 6750-4G
A 9041-4G

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全7頁)

⑮ 発明の名称 メタノールの分解方法

⑯ 特 願 平2-164038

⑰ 出 願 平2(1990)6月25日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)7月21日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-187469

㉑ 発 明 者 清 浦 忠 光 神奈川県川崎市高津区溝ノ口379-1
㉒ 発 明 者 神 保 隆 志 神奈川県横浜市戸塚区上倉田町1172-3
㉓ 発 明 者 小 暮 靖 雄 神奈川県横須賀市平作6-7-21
㉔ 発 明 者 金 谷 一 雄 神奈川県鎌倉市小町2-6-42
㉕ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

メタノールの分解方法

2. 特許請求の範囲

1 酸化クロムと酸化亜鉛を主成分とする触媒の存在下、メタノールまたはメタノールと水の混合物を分解してCOとH₂の混合ガスを製造するに際し、触媒中の鉄およびニッケルの含有量を各々0.5 wt %以下に保ち、アルカリ金属、アルカリ土類金属およびランタナイド族から選ばれた一種以上の元素の化合物を添加してなる触媒の存在下に反応を行うことを特徴とするメタノールの分解方法。

2 触媒中の酸化亜鉛と酸化クロムの重量比が2～4である請求項1に記載の方法。

3 鉄およびニッケルの含有量が各々0.2 wt %以下である請求項1に記載の方法。

4 元素の化合物の添加量が酸化クロムと酸化亜鉛の合計量に対して0.5～5 wt %である請求項1に記載の方法。

5 アルカリ金属の化合物がカリウムの炭酸塩、

カリウムの重炭酸塩、ナトリウムの炭酸塩およびナトリウムの重炭酸塩からなる群から選ばれたものである請求項1に記載の方法。

6 アルカリ土類金属の化合物が酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムおよび酸化バリウムからなる群から選ばれたものである請求項1に記載の方法。

7 ランタナイド族の化合物が酸化ランタン、水酸化ランタン、酸化セリウム、水酸化セリウムおよび稀土類の混合物であるジジムの酸化物からなる群から選ばれたものである請求項1に記載の方法。

8 分解温度が270～400℃である請求項1に記載の方法。

9 分解圧力が大気圧～20 kg/cm²である請求項1に記載の方法。

10 多管式の反応器を使用して行う請求項1に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はメタノールの分解方法に関する。更に詳しくは、本発明はメタノールを分解して、 H_2 とCOを主成分とするガスを得る方法に関する。

3,000トン/日クラスのメタノール大型プラントが原料の安い国々で建設され、大量のメタノールが消費国に輸出されている。メタノールの大部分は、ホルムアルデヒドなどの化学品原料として使用されている。メタノールは安価でクリーンなエネルギー源、またはCO、 H_2 源としても注目されている。

メタノールを分解して得られるCO、 H_2 を主成分とするガスは、内燃機関の燃料等にも使用できる。即ち内燃機関の高温排ガスでメタノールを分解するのに必要な反応熱を供給し、排ガスの持つエネルギーを有効に回収することで、内燃機関の熱経済性を向上させうる。また、この場合、アルデヒド類の生成もなく、クリーンな排ガスが得られることも利点である。

また、メタノールを分解して得られるCOおよび H_2 は化学品原料としての重要な用途を持つ。すな

わち、これらはオキシ合成によるアルデヒド類の製造、メタノールのカルボニル化による酢酸の製造、ジニトロトルエンの H_2 還元によるジアミンの製造、COと塩素との反応によるホスゲンの製造、ジアミンとホスゲンとの反応によるイソシアナート類(TDI)の製造等に必須の原料として重要な地位を占める。

一般にCOおよび H_2 は、メタン、ナフサ、原油、石炭等の炭化水素類のスチームリフォーミングや部分酸化で工業的に得られている。一方、メタノールの分解は、従来法に比較して、反応温度が低く、装置の建設費も安く、運転に人手がかからない等の有利な点があり、メタノール価格の低廉化により経済的な方法となり得る。

(従来技術)

メタノールの分解触媒として、アルミナ等の担体を処理後、担体上に活性な金属化合物を担持した触媒、特に白金族元素、または銅、ニッケル、クロム、亜鉛などの準金属元素およびその酸化物を担持した触媒が多数提案されている。また、担

体を使用しない準金属の酸化物の混合触媒、特に、酸化クロム・酸化亜鉛系、酸化銅・酸化亜鉛系、酸化銅・酸化亜鉛・酸化アルミニウム系等のメタノール合成触媒をそのまま分解反応に使用することも提案されている。

従来触媒には以下の問題点がある。

①担体に担持した触媒は、耐久性に問題がある。特に貴金属または銅系の担持触媒は、原料中の不純物により触媒活性が低下する傾向にあり、更に銅系の触媒は耐熱性に劣る。

②メタノール合成用触媒の系統に属するものは、担持触媒と比較すると、耐久力に優れているが、ジメチルエーテル、メタンおよび高沸点生成物等の副生が多い。

③従来既知の触媒ではメタノールの分解反応の速度が遅かったり、触媒上に炭素が析出して長期間の操業では触媒活性の低下が生じやすいことが知られている(AICHE 1984 Spring National Meeting "Methanol Dissociation for Fuel Use", E P 18700 B1、U.S.P 4、

780,300、特開昭51-119002、特開昭51-122102、特開昭52-52902)。これらの問題点を解決する目的で、メタノールと水を供給し、一部のメタノールのスチームリフォーミングを併発させ、触媒上に析出した炭素質または炭素質の前駆体を水蒸気滞留により除去せしめる等の方法が提案されている。

前記したごとく、メタノールと共に水を触媒層に供給すると生成ガス中のCO/ H_2 比が低下し、オキシ合成またはメタノール法酢酸合成の原料ガスのごときCOのみを必要とする場合にはガス組成が適さない等の問題点がある。

(発明が解決しようとする課題)

従来提案されているメタノール分解法では、上述の如く、触媒の安定性や耐久性が低く、高温での触媒劣化が認められる。更に、メタン、ジメチルエーテル、高沸点生成物等の副生物が多く、COおよび H_2 を化学品原料として利用する際に精製処理を要する。

本発明の目的は、従来法の如き問題点のない、

効率の高いメタノール分解法を提供することにある。

また、本発明のもう一つの目的は、触媒層に供給するメタノールに水を共存させない場合でも高い効率でメタノールの分解が進行し、長期間の操業でも炭素質を析出せず、触媒活性の低下しないメタノールの分解法を提供することにある。

さらに本発明のもう一つの目的は CO/H_2 比の高いガスの取得方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

これらの問題点を解決するためにメタノール分解方法、特にメタノール分解触媒の広範な検討を行った。その結果、酸化クロムと酸化亜鉛を主成分とし、触媒中に含有される鉄およびニッケルの含有量を各々 0.5wt%以下に保った状態で、アルカリ金属、アルカリ土類金属およびランタニド族から選ばれた一種以上の元素の化合物を添加してなる触媒の存在下にメタノールを分解させることで、高温での安定性に優れ、触媒の劣化もなく、化学品原料に用いた場合に問題となる副生物も大

アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩等の塩基性物質を加え、クロムと亜鉛の共沈物を沈澱させる。これに所定量のアルカリ金属化合物または希土類化合物を含浸し、乾燥、成形し、300～600℃で焼成する。

(c) 既存の酸化クロム、酸化亜鉛系のメタノール合成触媒に、炭酸カリ等の塩を溶解した水溶液を含浸し乾燥させる。

通常、触媒中の Cr_2O_3 と ZnO との混合比率として $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2 \sim 4$ (重量比)の範囲が多用される。

触媒中に含まれる鉄およびニッケルは各々 0.5 wt%以下に、より好ましくは 0.2wt%以下に保つことが必要である。上記の濃度以下に鉄とニッケルを保持した状態で、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびランタニド族から選ばれた一種以上の元素の化合物(以下アルカリ金属化合物等と称する。)を添加する。

上記の濃度以下に鉄とニッケルを保持することによって、アルカリ金属化合物等を触媒系に添加

中に低減できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、

酸化クロムと酸化亜鉛を主成分とする触媒の存在下、メタノールまたはメタノールと水の混合物を分解して CO と H_2 の混合ガスを製造するに際し、鉄およびニッケルの触媒中の含有量を各々0.5 wt%以下に保ち、アルカリ金属、アルカリ土類金属およびランタニド族から選ばれた一種以上の元素の化合物を添加してなる触媒の存在下に反応を行うことを特徴とするメタノールの分解方法である。

本発明の方法に用いる酸化クロムと酸化亜鉛を主成分とする触媒の製造方法は次のとおりである。

- (a) 無水クロム酸等のクロム化合物と、酸化亜鉛、水酸化亜鉛等の亜鉛化合物に、炭酸カリウム等のアルカリ金属化合物を添加し、湿式混練後、成形、乾燥、300～600℃で焼成後、水素還元する。
- (b) 硝酸クロム、硫酸クロム等のクロム塩と硝酸亜鉛等の亜鉛塩の混合水溶液にアンモニウム水、

することの効果が得られる。アルカリ金属化合物等の添加効果は、①触媒の活性を向上させること、②ジメチルエーテルおよびメタン等の副生物の発生量を低減すること、③触媒上への炭素質の析出を防止し、アルコールと共に水を供給しない場合でも長期間の操業を可能にすること、④ CO/H_2 比の高いガスが得られることである。ここで鉄およびニッケルの量が上記した範囲を越える場合、アルカリ金属化合物等を添加することで逆に好ましくない影響が現われる。すなわち、メタン等の炭化水素および高級アルコールの副生が増加する。高級アルコールはアルデヒド類またはオレフィン類に転化し、重合または縮合反応により高沸点生成物を与える。高沸点生成物は更に炭素質を触媒上に析出させ、長期的間に触媒層に圧力損失の増大を生ぜしめたり、触媒層の閉塞をもたらす等の実操業上の問題を引き起こす。

添加するアルカリ金属の化合物としては、カリウム、ナトリウムの炭酸塩、重炭酸塩等が多用される。アルカリ土類金属の化合物としては、酸化

マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、酸化バリウム等が多用される。ランタナイド族の化合物としては、酸化ランタン、水酸化ランタン、酸化セリウム、水酸化セリウム、または稀土類の混合物であるジジムの酸化物等が用いられる。

上記した添加物の使用量は、主成分である酸化クロムおよび酸化亜鉛の合計量に対して 0.5~5 wt% の範囲が好ましい。添加量が 0.5wt% 以下であれば、触媒活性の向上および副生物の低減効果が乏しく、逆に添加量が 5 wt% 以上であれば、触媒活性の低下および副生物であるメタン等の増加があり好ましくない。

本発明の方法によるメタノールの分解反応は、上述の触媒の存在下に 99% 以上の純度のメタノールまたはメタノールと水との混合物を用いて反応を行う。通常、必要とする H_2 と CO との比率によりメタノールと共に反応器に供給する水の量を調整する。

しかしながら、本発明の触媒の特徴は、水の添

更に混練した。得られたペーストを押出し成形し、120℃で乾燥後、450℃で焼成した。次いで、 H_2 ガスで常法により還元処理し触媒を調製した。得られた触媒のサイズは $3\text{mm}\phi \times 3\text{mm}$ で、組成は Cr_2O_3 27wt%、 ZnO 70wt%、 K_2CO_3 2.9wt% で、Fe の含量は 0.02wt%、Ni は 0.01wt% であった。また触媒の比表面積は $125\text{m}^2/\text{g}$ であった。

上記の触媒 100g (80ml) を内径 1 インチのステンレス製反応管に充填し、窒素気流中、外部より砂流動浴で 340℃に加熱し、窒素をメタノールに切り替えて触媒床に供給した。メタノールは気化器を通し蒸気とし、予熱器で 350℃に加熱してから触媒床に供給した。メタノールの供給速度は LHSV で 0.8hr^{-1} で、反応圧力は $10\text{kg}/\text{cm}^2$ であった。

反応器出口ガスを常法により分析した結果、メタノールの転化率は 99%、CO の選択率は 97%、水素の選択率は 98%、ジメチルエーテルの選択率は 0.05%、メタンの選択率は 0.04% であり、高沸点生成物は殆んど認められなかった。

この反応条件で連続して 120 日間の反応を実施

加をせずにメタノールの分解を実施しても触媒上への炭素の析出が少なく、長期間の操業でも触媒活性が低下しない点にある。

本発明の方法ではメタノールと共に水を添加して前記したごとく CO/ H_2 比を変化させることは勿論可能である。本発明の触媒では、従来触媒、特に Cu 系または Ni 系の触媒と異なり、水を添加した場合には、メタノール分解反応の速度が水を添加しない場合に比較して 5~10% 低下する。しかしながら、水の有無による炭素析出量の変化、触媒活性の変化は殆んど認められない。

分解温度は 270~400℃、特に 290~350℃ の範囲が多用され、分解圧力は大気圧~ $20\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲が用いられる。触媒に対するメタノールの供給速度は LHSV で $0.2\sim 2\text{hr}^{-1}$ の範囲が好ましい。

通常は多管式の反応器が多用される。

(実施例)

<実施例 1>

無水クロム酸と酸化亜鉛を少量の水と共に、ニードで混練し、これに炭酸カリウムを添加して

したところ、メタノールの転化率は 98% を維持した。この時点で反応を中止し、触媒を取り出し、触媒上に析出した炭素質の分析を行なった結果、析出した炭素は触媒に対し 1.5wt% であった。

<比較例 1>

実施例 1 と同様の触媒で炭酸カリウムを添加しない触媒を用い同様の反応条件で、メタノールの分解反応を行なった。反応器出口ガスを分析した結果、メタノールの転化率は 97%、CO の選択率は 95%、 H_2 の選択率は 96%、ジメチルエーテルの選択率は 0.47%、メタンの選択率は 0.35% であった。また 120 日間の反応後のメタノール転化率は 95% で、触媒上の炭素析出量は 3.5wt% であった。

<比較例 2~4>

実施例 1 と同様の触媒で鉄およびニッケルの含量が異なる触媒を用いて同様の条件で反応させた。得られた結果を第 1 表に示す。

第 1 表

No	Ni wt%	Fe wt%	メタノール 転化率%	CH ₄ 選択率 %	DME 選択率 %	触媒上の析出 炭素量 wt%
2	1	0.5	99	2.1	0.92	9.2
3	0.5	0.1	99	1.4	0.85	7.1
4	0.1	0.5	99	0.6	0.28	5.0

CH₄ : メタン
DME : ジメチルエーテル
Ni : 触媒総重量に対する重量%
Fe : 触媒総重量に対する重量%
析出炭素量 : 触媒総重量に対する重量%

酸化クロム22wt%、酸化亜鉛77wt%、Ni0.03wt%、Fe0.06wt%の触媒体に、種々な添加物を加えて得られた触媒を調製し、実施例1と同様の反応条件でメタノールの分解反応を実施した。得られた結果を第2表に示す。

第 2 表

No	添加物	添加物量 wt%	メタノール 転化率%	CH ₄ 選択率 %	DME 選択率 %
4	BaO	2.2	99	0.11	0.12
5	Ca(OH) ₂	2.2	99	0.09	0.10
6	Ce ₂ O ₃	2.2	99	0.08	0.09
7	La ₂ O ₃	2.2	99	0.10	0.10
8	酸化ジウム	2.2	99	0.09	0.11
9	K ₂ CO ₃ -Ce ₂ O ₃ (1:1)	2.2	99	0.05	0.06

添加物量 : 酸化クロムと酸化亜鉛の合計量に対する重量%
CH₄ : メタン
DME : ジメチルエーテル

<実施例2>

酸化クロム27.8wt%、酸化亜鉛71wt%、Ni0.02wt%、Fe 0.019wt%の組成を持つメタノール合成触媒に、炭酸カリウム水溶液を含浸し乾燥させて触媒を調製した。炭酸カリウムの含浸量は1.8wt%であった。実施例1と同様の反応条件でメタノールの分解反応を行った。分析結果からメタノールの転化率は99%、COの選択率は96%、H₂の選択率は97%であり、CH₄の選択率は0.04%で、ジメチルエーテルの選択率は0.05%であった。高沸生成物の副生は実質的に認められなかった。

<実施例3>

実施例2と同様の触媒を用い、同様の反応条件でメタノール94wt%、水6wt%のメタノール水溶液を気化させ分解反応を実施した。反応器出口ガスの分析値から、メタノールの転化率は99%、COの選択率は96%、H₂の選択率は97%、CH₄の選択率は0.01%、ジメチルエーテルの選択率は0.06%であった。

<実施例4-9>

<実施例10>

酸化クロム27.8wt%、酸化亜鉛71.1wt%の組成からなる触媒に炭酸カリウム水溶液を含浸し、 K_2CO_3 添加量1.5wt%の触媒を製造した。触媒中に含まれるFeは0.015wt%、Niは0.018wt%であった。触媒は $3\text{mm}\phi \times 3\text{mm}$ に打錠されたもので、その比表面積は $130\text{m}^2/\text{g}$ であった。

内径1インチの鋼を内張りしたステンレス製反応管に、上記触媒100g(約70ml)を充填し、反応温度(触媒床出口温度)を 360°C とし、水6.5wt%を含むメタノールを $LHSV=1\text{hr}^{-1}$ で気化器、予熱器を経て触媒床に導入した。

反応器出口ガスを分析した結果、メタノールの転化率は99%、COの選択率は97%、 H_2 の選択率は98%、ジメチルエーテルの選択率は0.05%、メタンの選択率は0.02%であった。260日間反応を続行した後のメタノールの転化率は99%であり、触媒上に析出した炭素質の量は2.5wt%であった。

<実施例11>

実施例10と同様の触媒100gを、内径1イン

チのステンレス製反応管に充填した。反応温度(触媒床出口温度)を 350°C として、メタノール(99.8%含有)を $LHSV=1\text{hr}^{-1}$ で気化器、予熱器を経て触媒床に導入した。

反応器出口ガスを分析した結果、メタノールの転化率は99%、COの選択率は98%、 H_2 の選択率は98%、ジメチルエーテルの選択率は0.04%、メタンの選択率は0.03%であった。265日間反応を続行した後のメタノールの転化率は99%であった。また、触媒床の温度変化曲線も反応の初期と末期とで殆ど変化していなかった。触媒上に析出した炭素質の量は2.6wt%であり、原料メタノールに水を添加した系との差異は認められなかった。

<実施例12~14、比較例5~8>

硝酸亜鉛と硝酸クロムの混合水溶液に炭酸ソーダ水溶液を添加し、クロムと亜鉛の共沈ヒドロゲルを調製した。得られたヒドロゲル沈殿を充分水洗して得たゲルの一部分を $120\sim 150^\circ\text{C}$ で乾燥、 $3\text{mm}\phi \times 3\text{mm}$ に打錠成形し、 500°C に焼成し、触媒(A)を調製した。触媒(A)を分析し

たところ、 Cr_2O_3 の含有量は3.0wt%、ZnOの含有量は7.0wt%、鉄およびニッケルの含有量はいずれも0.05wt%以下であった。前記したヒドロゲルに炭酸カリウムの水溶液を含浸し、 120°C に乾燥後成形、焼成し、炭酸カリウム含有量を変化させた触媒(B)~(G)を調製した。

触媒(B): K_2CO_3 含有量 0.1wt%

触媒(C): K_2CO_3 含有量 0.6wt%

触媒(D): K_2CO_3 含有量 1.2wt%

触媒(E): K_2CO_3 含有量 3.0wt%

触媒(F): K_2CO_3 含有量 5.0wt%

触媒(G): K_2CO_3 含有量 8.0wt%

触媒(A)~(G)を実施例11と同様の反応装置と反応条件で反応させた結果を第3表に示す。各触媒とも使用前に常法により H_2 ガスで還元処理してから反応に供した。

<実施例15>

触媒(D)を用い、供給メタノール中に水を5wt%添加して反応させた以外は実施例11と同様に行った。その結果を第3表に示す。

第 3 表

	触 媒	メタノール転化率 (%)		メタン選択率 (%)		DME選択率 (%)		100日後の触媒上 への析出炭素量 wt%
		2日後	100日後	2日後	100日後	2日後	100日後	
比較例 5	A	97	93	0.36	0.45	0.51	0.87	3.7
比較例 6	B	99	95	0.15	0.22	0.25	0.33	2.0
実施例 12	C	99	97	0.07	0.07	0.10	0.21	1.9
実施例 13	D	99	99	0.04	0.06	0.05	0.08	1.7
実施例 14	E	99	99	0.04	0.07	0.05	0.06	1.6
比較例 7	F	99	98	0.12	0.28	0.04	0.05	1.9
比較例 8	G	98	94	0.40	0.60	0.03	0.04	3.9
実施例 15	D	99	99	0.06	0.07	0.05	0.08	1.6

DME:ジメチルエーテル

析出炭素量:触媒総重量に対する重量%

< 発明の効果 >

本発明の方法によりメタノールの分解を実施すると、高転化率であるにもかかわらず、副生物のジメチルエーテルおよびメタンの生成量が非常に少なく且つ高沸点生成物も少ないため、未精製のままのCOおよびH₂ガスが化学品原料として使用できる。従って、本発明によれば、COおよびH₂ガスの精製工程が不要となり、経済性が向上する。また、高沸点生成物が少なく、触媒上への炭素の析出が低減されるため、メタノールと共に水を供給せずに触媒寿命の延長と長期の連続操業が可能となる。このためにCO/H₂比の高いガスを得ることができる。

特許出願人 三井東圧化学株式会社